Münster.1929 № 41 Phil. Dis

Chemie

Untersuchungen über die Wernersche Regel und ihre Anwendung zur Bestimmung der Configuration von cis-trans-Isomeren

Untersuchungen über die isomeren Acetophenon-Pinakone

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Ferdinand Schürmann
aus Dülmen i. W.

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1929

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1928

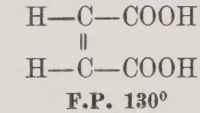
Dekan: Professor Dr. Münscher
Referent: Professor Dr. E. Ott
Korreferent: Geh. Regierungsrat Professor Dr. R. Schenck

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

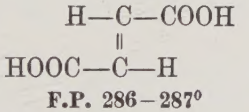
A. Theoretischer Teil.

Nach A. Werner[1]) besteht die Regelmäßigkeit, daß von zwei isomeren Verbindungen die symmetrischer gebaute den höheren Schmelzpunkt hat. Dieses Gesetz findet sowohl auf geometrische cis-trans-Isomere als auch auf ortho- und para-Isomere Anwendung. Von zwei ortho- und para-Isomeren schmilzt fast immer die para-Verbindung höher, weil sie symmetrischer gebaut ist. — Aus demselben Grunde hat von zwei cis-trans-Isomeren die trans-Verbindung fast regelmäßig den höheren Schmelzpunkt.

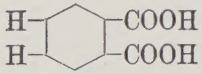
Dieser höhere Schmelzpunkt der para-Derivate im Vergleich zu dem der ortho-Verbindungen steht in konstitutionellem Zusammenhang mit dem höheren Schmelzpunkt der trans-Isomeren gegenüber dem der cis-Verbindungen. Folgender Vergleich der Strukturbilder zweier Verbindungspaare wird das klarmachen[1]).



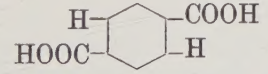
F.P. 130°



F.P. 286–287°



F.P. 184°



sublimiert unzersetzt (bei 200°).

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die ortho-Stellung der cis-Configuration, die para-Stellung der trans-Configuration vergleichbar ist. Werner führt für diese Vergleichbarkeit

---

[1]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena (Fischer) 1904, S. 211/12.

der Configurationsbilder bei ortho-para- und cis-trans-Isomeren noch eine ganze Anzahl anderer Beispieele an.

Diese Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der räumlichen Anordnung der Substitutionsgruppen ist in ziemlich weiten Grenzen gültig. Sie kann zur Klärung der Configuration einer Verbindung in vielen Fällen wertvolle Dienste leisten. Es gibt jedoch, wie auch Werner angibt, Ausnahmen, und man kann nicht in jedem Falle bei zwei geometrischen Isomeren der höher schmelzenden Form die fumaroide und der niedriger schmelzenden die malenoide Configuration zuschreiben.

In allen Fällen, in denen die Bestimmung der Configuration zweifelhaft ist, ist ein Vergleich der geometrischen Isomeren und ihrer Schmelzpunkte mit den analog gebauten ortho- und para-substituierten Benzolderivaten und ihren Schmelzpunkten von hohem Wert für die endgültige Bestimmung der Configurationen.

Dieser Vergleich wird in folgendem von mir durchgeführt an zwei von Salkind dargestellten stereoisomeren Verbindungspaaren, bei denen die Bestimmung der Configurationen durch den Verfasser teilweise mangelhaft und unrichtig erschien.

Salkind[2]) erhielt durch katalytische Halbreduktion von Tetraphenyl-Butindiol das Tetraphenyl-Butendiol, das, wie zu erwarten war, in zwei stereo-isomeren Formen auftrat. Die eine Form zeigte nach Salkind den Schmelzpunkt 97,5°, während der Schmelzpunkt der anderen bei 195—196° liegen soll.

Salkind schreibt nun der niedrig schmelzenden Form die malenoide, der höher schmelzenden Form die fumaroide Configuration zu.

Auf die Mängel der von Salkind für die Richtigkeit dieser Configurationsbestimmung angeführten Beweise soll hier nicht eingegangen werden.

Bei Anwendung der Wernerschen Regel über die Vergleichbarkeit von cis-trans-Isomeren mit analog gebauten ortho- und para-substituierten Benzolderivaten kommt man zu einer Configurationsbestimmung, die der Salkinds gerade entgegengesetzt ist.

---

[2]) Salkind, B. 60, 1127, 1927.

Die den beiden Tetraphenylbutendiolen analogen Benzolderivate, das ortho- und para-Tetraphenyl-Xylylen-Glykol, sind bereits früher von verschiedenen Verfassern in anderen Zusammenhängen dargestellt worden.

Schlenk und Brauns[3]) erhielten im Verlaufe einer Arbeit über die Darstellung von Tetraphenyl-o-Xylylen, das

ortho-Tetraphenyl-Xylylen-Glykol

und fanden als

Schmelzpunkt 198°.

Ullmann und Schlaepfer[4]) stellten das

para-Tetraphenyl-Xylylen-Glykol

dar und fanden als

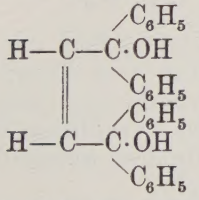
Schmelzpunkt 169°.

Der Vergleich der beiden Tetraphenylxylylenglykole und ihrer Schmelzpunkte zeigt, daß hier eine Anomalie vorliegt, da das ortho-Substitutionsprodukt höher schmilzt als das para-Derivat. So ist mit großer Sicherheit anzunehmen, daß auch bei den beiden analog gebauten Salkindschen Tetraphenylbutendiolen die Schmelzpunktverhältnisse ebenso liegen, daß also das niedriger schmelzende Tetraphenylbutendiol die fumaroide, das höher schmelzende die malenoide Configuration besitzt.

Im folgenden seien die beiden Verbindungspaare einander gegenübergestellt zum Vergleich der Schmelzpunkte und der analogen Configurationen.

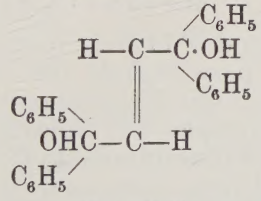
Tetraphenylbutendiol.

cis-(malenoid)



F.P. 195—196°

trans-(fumaroid)

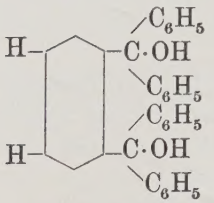


F.P. 97,5°

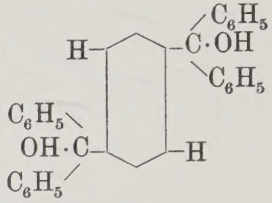
---

[3]) Schlenk und Brauns, Bd. 48, 728, 1915.
[4]) Ullmann und Schlaepfer, B. 27, 2005, 1904.

Tetraphenylxylylenglykol.



ortho- F.P. 196°



para- F.P. 169°

In einem anderen Falle [5]) hatte Salkind durch katalytische Halbreduktion von Tetramethylbutindiol das Tetramethylbutendiol erhalten. Er bekam auch hier wieder beide Stereoisomeren, deren eines bei 76,5° schmilzt, während der Schmelzpunkt des anderen bei 69—69,5° liegt.

In diesem Falle schreibt er der hochschmelzenden Form die malenoide und der niedrig schmelzenden die fumaroide Configuration zu. Hier scheint seine Configurationsbestimmung richtig zu sein, zumal sie sich durch die Bestimmung und den Vergleich der refraktometrischen Daten bestätigte.

Trotzdem wurde von mir auch hier der Vergleich mit den analog gebauten ortho- und para-substituierten Benzolderivaten durchgeführt, um die Zuverlässigkeit dieser Wernerschen Vergleichsmethode zu prüfen. Die beiden Vergleichsverbindungen, das ortho- und para-Tetramethylxylylen-Glykol waren noch nicht bekannt und wurden von mir wie folgt dargestellt.

Darstellung von ortho- und para-Tetra-Methyl-Xylylen-Glykol.

Während Ullmann und Schlaepfer zur Darstellung des para-Glykols die Umsetzung von Terephthal-Dimethylester mit Magnesiumphenylbromid benutzten, schlug ich, da Versuche zur Umsetzung von Terephthal-Dimethylester mit Magnesiummethylbromid nicht zu kristallinen Produkten führten, einen anderen Weg ein.

Ich nahm als Ausgangsmaterial das entsprechende Diketon, das para-Diacetyl-Benzol

---

[5]) Salkind, B. 60, 1127, 1927.

das nach H. Ingle[6]) verhältnismäßig gut zugänglich ist, und durch Einwirkung von Terephthalylchlorid auf Natriummalonester und darauffolgende Verseifung des gebildeten Terephthaldimalonesters erhalten werden kann.

Bei der Darstellung des Terephthalchlorides nach H. Ingle machte ich die Erfahrung, daß das Chlorid immer Reste nicht umgesetzter Säure enthält, von denen man es aber leicht befreien kann, wenn man das Gemisch mit siedendem Petroläther behandelt und das so in Lösung gebrachte Chlorid durch Heißfiltrieren von der nicht gelösten Terephthalsäure trennt. Bei Erkalten der Lösung kristallisiert das Chlorid in reinen, weißen Nädelchen und kann in diesem Zustand zur Umsetzung verwandt werden.

Bei der Bereitung des zur Darstellung von Terephthal-Dimalonester erforderlichen Natriummalonesters zeigte sich, daß die doppelte Menge des theoretisch scheinbar zu erwartenden Natriumäthylates angewandt werden muß, wenn nicht bei der Umsetzung des Natriummalonesters mit dem Säurechlorid die Ausbeute auf die Hälfte sinken soll. Eine Beobachtung, die auch H. Ingle machte und folgendermaßen erklärt:

$$C_6H_4\langle^{COCl}_{COCl} + 2\,Na\cdot CH\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} =$$

$$2\,NaCl + C_6H_4\langle^{CO\cdot CH(COOC_2H_5)_2}_{CO\cdot CH(COOC_2H_5)_2};$$

$$C_6H_4\langle^{CO\cdot CH(COOC_2H_5)_2}_{CO\cdot CH(COOC_2H_5)_2} + 2\,Na\,CH\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} =$$

$$C_6H_4\langle^{CO\cdot CNa(COOC_2H_5)_2}_{CO\cdot CNa(COOC_2H_5)_2} + 2\,CH_2\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$$

Es ist ersichtlich, daß so die Hälfte des Malonesters der Umsetzung verlorengeht, wenn nicht die doppelte Menge

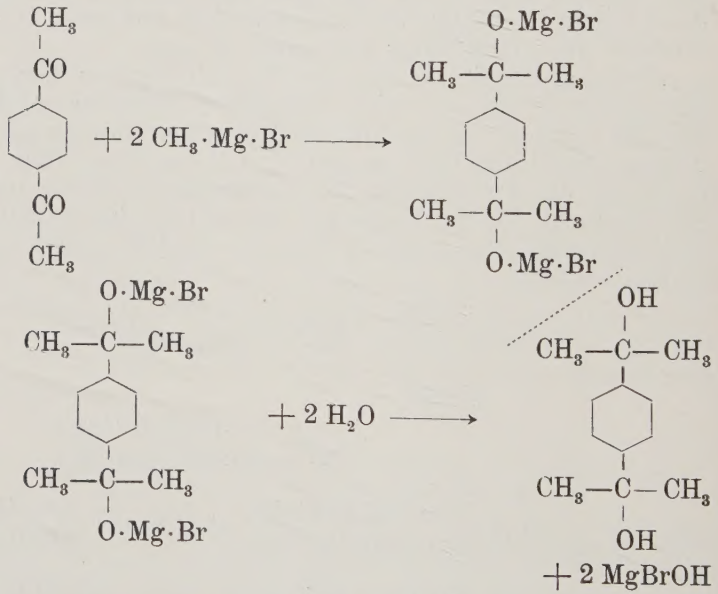
---

[6]) H. Ingle, Diss. München 1893.

Äthylat angewandt würde, um den Malonester wieder zur Natriumverbindung zu regenerieren.

Die Verseifung des Terephthaldimalonesters mit 17%iger Schwefelsäure ergab bei meinen Versuchen, wie aus der Gegenüberstellung im praktischen Teil hervorgeht, etwas weniger Diketon als I n g l e erhielt und etwas mehr Acetylbenzoesäure, während die Menge der entstandenen Terephthalsäure immer dieselbe war.

Die Umsetzung des so gewonnenen para-Acetyl-Acetonphenons mit dem aus Magnesium, gasförmigem Brommethyl und Äther bereiteten Magnesiumbrommethyl erfolgt nach der bekannten, für die Umsetzung zwischen Ketonen und Grignard-Lösungen gültigen Gleichung:



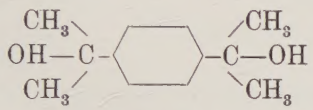
Um die Umsetzung vollständig verlaufen zu lassen, ist ein Überschuß von Magnesiumbrommethyl erforderlich; es wurden deshalb auf ein Mol des Diketons nicht, wie theoretisch erforderlich, 2 Mol der Grignard-Lösung, sondern 3 Mol angewandt.

Außerdem trägt es zur Erhöhung der Ausbeute bei, wenn man die Lösung des Diketons in die überschüssige Grignard-

Lösung langsam eintropfen läßt, damit stets ein Überschuß an Magnesiummethylbromid vorhanden ist.

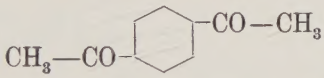
Um Zersetzung und Verharzung des Reaktionsproduktes zu vermeiden, wurde nicht, wie sonst üblich, mit Säure, sondern mit einer konzentrierten eiskalten Lösung von Ammonacetat zersetzt, wobei alles Magnesiumhydroxyd in Lösung geht.

Das so gewonnene para-Tetra-Methyl-Xylylen-Glykol kristallisiert in feinen glänzenden Nadeln. Das durch Auskristallisieren aus heißem Benzol gewonnene Produkt wurde noch einmal durch langsames Einengen der ätherischen Lösung umkristallisiert und zeigte so den Schmelzpunkt 140°.

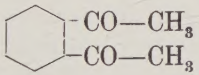


para-Tetra-Methyl-Xylylen-Glykol

Zur Darstellung des ortho-Tetra-Methyl-Xylylen-Glykols wurde zunächst der Weg eingeschlagen, der dem Gang der Synthese beim para-Glykol entspricht. Ich versuchte, das dem p-Diketon



entsprechende o-Diketon, das o-Diacetylbenzol



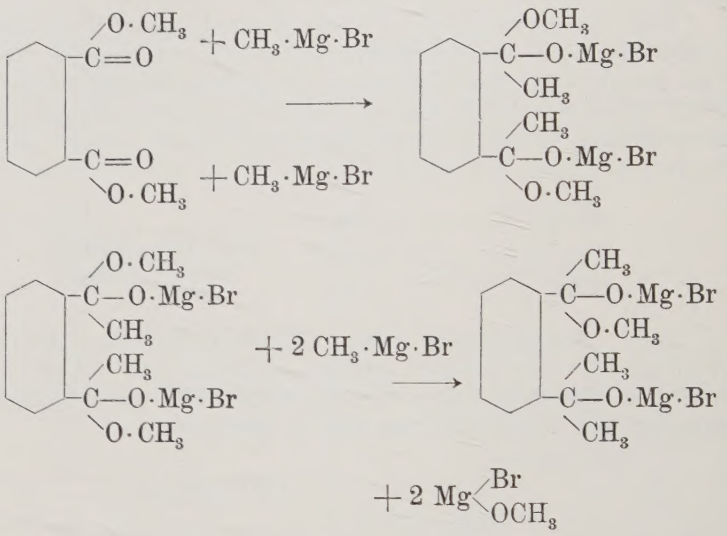
darzustellen, um dann daraus durch Einwirkung von Magnesiumbrommethyl das o-Tetramethylxylylenglykol zu bekommen.

Dieser Weg erwies sich als nicht gangbar. Zwar bekam ich nach Wislicenus[7]) durch Einwirkung von Natriummalonester auf o-Phthalylchlorid neben Phthal-mono-Malonester (F.P. 74°) eine befriedigende Ausbeute an Phthaldimalonester (F.P. 48°), aber die Versuche, den Ester zu o-Diacetylbenzol zu verseifen, gelangen nicht. Ich erhielt bei

[7]) Wislicenus, Ann. 242 S. 23.

zwei dahingehenden Versuchen nur ein verharztes öliges Produkt und Phthalsäure.

Da also die Synthese auf diesem Wege nicht möglich war, versuchte ich das ortho-Glykol über den Phthaldimethylester darzustellen, eine Umsetzung, die nach folgender Gleichung verläuft:

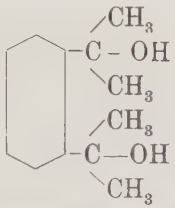


Bei den ersten Versuchen verfuhr ich so, daß ich 6 Mol Magnesium in Äther mit gasförmigem Methylbromid zu Magnesiumbrommethyl löste und eine ätherische Lösung von 1 Mol Phthaldimethylester langsam zutropfen ließ. Trotz des großen Überschusses an Grignard-Lösung blieb nach dem Verdampfen des Äthers ein braunes, öliges Harz zurück, dessen Analysen keinen eindeutigen Schluß auf die Konstitution zuließen.

Da also trotz des Überschusses an Grignard-Lösung die Umsetzung scheinbar nicht vollständig verlaufen war, wurde bei einem neuen Versuch die Reaktionstemperatur erhöht. Nach Fertigstellung der Grignard-Lösung wurde der Äther verdampft und durch trockenes Benzol ersetzt. Ebenso wurde der Ester in Benzollösung zugegeben. Die so erreichte Erhöhung der Umsetzungstemperatur, verbunden mit längerem Kochen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler führte

zu dem beabsichtigten Ergebnis. Nach Abdestillieren des Benzols blieb ein kristalliner Körper zurück, der zunächst allerdings von einem rotbraunen Harz verunreinigt war, nach mehrmaligem Kristallisieren aber schneeweiß wurde. Er zeigte den

Schmelzpunkt 166°.



ortho- Tetra-Methyl-Xylylen-Glykol

Aus den Schmelzpunkten der beiden Glykole

para-Tetramethyl-Xylylenglykol
F.P. 140°

ortho-Tetramethyl-Xylylenglykol
F.P. 166°

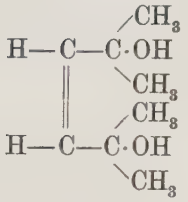
ergibt sich, daß die erwarteten Schmelzpunktsanomalien tatsächlich vorliegen, daß hier also ausnahmsweise die para-Verbindung den niedrigeren, die ortho-Verbindung den höheren Schmelzpunkt hat. Dieses Ergebnis beweist von neuem die Zuverlässigkeit der Wernerschen Regel.

Ein Vergleich der beiden isomeren Glykole in bezug auf ihre Eigenschaften zeigt, daß sie beide gut kristallisieren, daß aber das Glykol der ortho-Reihe leichter in größeren, typischer ausgebildeten Kristallen zu erhalten ist. Die Löslichkeiten der beiden Glykole in den verschiedenen Lösungsmitteln stimmen überein. Sie lösen sich gut in kaltem und heißem Aceton, fast gar nicht in kaltem und siedendem Petroläther. Ebenso lösen sich beide leicht in siedendem Äther, Alkohol, Benzol, schwer in kaltem. Aus den drei letzten Lösungsmitteln lassen sie sich mit Petroläther wieder ausfällen.

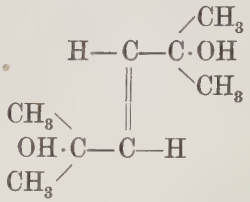
Im folgenden seien abschließend die beiden Glykole zum Vergleich der Configurationen den beiden Tetramethylbutendiolen gegenübergestellt.

Tetramethylbutendiole

hoch schmelzend



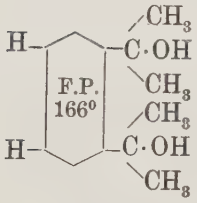
F.P. 76,5—77°.
cis-



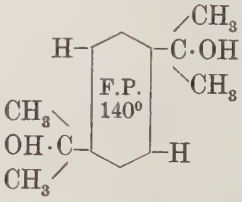
niedrig schmelzend

F.P. 69—69,5°.
trans-

Tetramethylxylylenglykole



ortho-



para-

B. Praktischer Teil.

Darstellung von Terephthalylchlorid[1]).

Die zur Darstellung erforderliche Terephthalsäure wurde gewonnen auf dem üblichen Wege aus p-Toluidin über Tolunitril-Toluylsäure. Sie wurde im Exsikkator gut getrocknet und staubfein gepulvert.

37 g dieser trockenen, gepulverten Terephthalsäure wurden in einem Kolben mit 100 g trockenem Phosphorpentachlorid gut gemischt. Es wurde ein Luftkühler aufgesetzt und das Gemisch am Wasserbad erhitzt. Hierbei setzte bald eine heftige Reaktion ein, starke Chlorwasserstoffentwicklung trat auf, nach 1—2 Stunden hatte sich das Gemisch verflüssigt. Darauf wurde noch 2 Stunden am Wasserbad erhitzt, worauf die Chlorwasserstoffentwicklung langsam nachließ. Das gebildete Phosphoroxychlorid wurde abdestilliert. Dabei durfte die Temperatur nicht über 120° steigen, da sonst sofort starke Bräunung und Zersetzung des Reaktionsproduktes eintrat. Der heiße, flüssige Rückstand wurde im Exsikkator über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Nach 24 Stunden war der Geruch des Phosphoroxychlorides verschwunden. Die fest gewordene Masse wurde dann gepulvert.

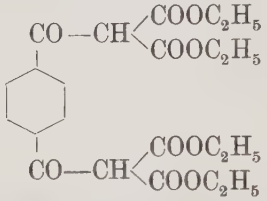
Um sie von den Resten von Terephthalsäure, die sie immer noch enthielt, zu befreien, versuchte ich, das Tere-

[1]) Harry Ingle, Diss. München 1893.

phthalchlorid mit siedendem Petroläther herauszulösen. Auf diese Weise konnte ich das Säurechlorid durch mehrfach wiederholtes Extrahieren des Reaktionsgemisches vollkommen von den Terephthalsäureresten befreien. Gleichzeitig wurde das Chlorid so durch Erkalten der heißen Petrolätherlösung umkristallisiert.

Ausbeute: 35—40 g
Schmelzpunkt: 78°

Darstellung von Terephthaldimalonester[2]).



Das zur Darstellung erforderliche Natriumäthylat wurde bereitet, indem 4,7 g Natrium mit 50 cm³ absolutem Äthylalkohol auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Metalls erwärmt wurden.

Diese heiße, alkoholische Lösung von Natriumäthylat wurde langsam unter stetem Umschütteln mit 16 g (1 Mol) Malonester versetzt. Die Flüssigkeit beginnt dabei zu sieden und färbt sich gelb. Da beim Abkühlen der gebildete Natriummalonester sich sehr kompakt abscheidet, wurde vorher etwas trockener Äther zugesetzt, um fein verteilte Abscheidung zu bewirken.

Dann löste ich 10 g Terephthalchlorid in 150 cm³ trockenem Äther und ließ die Lösung zum Natriummalonester ohne Kühlung zutropfen. Der Niederschlag wird zunächst gelb, dann, nach Zusatz des gesamten Säurechlorides, farblos. Das Ganze wurde in einem Scheidetrichter mit 10%iger Schwefelsäure geschüttelt und so zersetzt. Darauf wurde die ätherische Lösung filtriert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther und Alkohol abdestilliert. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, das bei längerem Stehen ganz zu seidigen, nadelförmigen Kristallen erstarrt.

Schmelzpunkt: 110°.
Ausbeute: 16—18 g

[2]) Harry Ingle, Diss. München 1893, B. 27, 2526.

Darstellung von p-Diacetylbenzol[3]).

Zur Verseifung des Terephthaldimalonesters nahm ich das bei der vorigen Umsetzung erhaltene gelbliche Öl mit 10 cm³ Alkohol auf und gab 150 cm³ 17%ige Schwefelsäure zu. Das Ganze wurde dann am Rückflußkühler auf freier Flamme im Sieden gehalten. Durchschnittlich nach 20 Stunden war das Öl verschwunden; gleichzeitig war immer etwas Terephthalsäure suspendiert, die bei der Verseifung ebenfalls entsteht. Es wurde filtiert und das Filtrat mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wird zur Abtrennung der bei der Verseifung ebenfalls gebildeten p-Acetyl-Benzoesäure mit Natronlauge ausgezogen.

Nach Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Äthers blieben glänzende weiße Blättchen zurück, das p-Diacetylbenzol. Sie wurden aus heißem Wasser umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 115°
Ausbeute: durchschnittlich 2—2,5 g

Aus der alkalischen Lösung wurden nach Ansäuern und Ausziehen mit Äther gelbliche Blättchen gewonnen, die p-Acetyl-Benzoesäure.

Mittlere Ausbeute nach H. Ingle:
Aus 10 g Terephthalylchlorid:
2 —3 g p-Diacetylbenzol
2,7—3,1 g p-Acetyl-Benzoesäure
1,5—2 g Terephthalsäure.

Meine Ausbeute betrug:

im Durchschnitt
2 —2,5 g p-Diacetylbenzol
3 —3,5 g p-Acetyl-Benzoesäure
1,5—2 g Terephthalsäure.

Im ganzen wurden auf diese Weise 10 g des p-Diacetyl-Benzols gewonnen, die nun zum Versuch für die Darstellung des Glykols der para-Reihe verwandt wurden.

---

[3]) Harry Ingle, Diss. München 1893, B. 27, 2526.

Darstellung von p-Tetra-Methyl-Xylylen-Glykol.

2,7 g = 3 Mol reines, trockenes Magnesiumband wurden mit 150 cm³ absolutem Äther übergossen in einem Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler und einem eintauchenden Entleitungsrohr versehen war.

In einem zweiten geräumigen Rundkolben wurde aus Bromkalium, Methylalkohol und Schwefelsäure durch schwaches Erwärmen Brommethylgas entwickelt, das durch einen aufgesetzten Rückflußkühler (zum Zurückhalten von Methylalkohol) und durch Waschgefäße mit konzentrierter Schwefelsäure, Kalilauge 1 : 1 und Phosphorpentoxyd (um Bromwasserstoff und jede Spur von Feuchtigkeit zurückzuhalten) in den Kolben mit Magnesium und Äther geleitet wurde.

Das Brommethylgas wurde vom Äther begierig aufgenommen. Bei Erreichung einer bestimmten Konzentration, die durchschnittlich nach einer Viertelstunde vorhanden war, kommt die Umsetzung in Gang, die Flüssigkeit trübt sich vorübergehend und das Magnesium beginnt sich zu lösen unter Wärmeentwicklung und schließlichem Sieden des Äthers. Wenn die Wärmeentwicklung gegen Ende der Umsetzung nachließ, wurde am Wasserbad zum Sieden erhitzt, bis alles Metall gelöst war.

In diese überschüssige Lösung von Magnesiummethylbromid (3 Mol) wurde mittels eines Tropftrichters eine Lösung von 6 g (1 Mol) p-Diacetylbenzol eingetropft. Beim Einfall jedes Tropfens trat vorübergehend Bildung eines weißen, kristallinischen Niederschlages ein, der beim Umschütteln wieder verschwand. Gleichzeitig machte sich eine gelinde Erwärmung des Reaktionsgemisches bemerkbar.

Nachdem alles Diketon zugetropft war, erhitzte ich die ätherische Lösung 6 Stunden zum Sieden, wobei sich ein feinkörniger kristalliner Niederschlag bildete. Zur Vervollständigung der Umsetzung ließ ich das Reaktionsgemisch 65 Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Darauf wurde es mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Ammoniumacetat zersetzt, wodurch alles zuerst

gebildete Magnesiumhydroxyd in Lösung ging. Nach Ablassen der wäßrigen Schicht trocknete ich die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und destillierte den Äther ab. — Es blieben 6 g weiße Kristallnadeln zurück.

Schmelzpunkt des Rohproduktes: 134—136°
Nach Umkristallisieren aus Benzol: 138°

Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung wurden feine Nadeln gewonnen vom

Schmelzpunkt: 140°

Die Ausbeute an reinem Glykol betrug 5 g.

Das p-Tetramethyl-Xylylen-Glykol ist leicht löslich in kaltem und heißem Aceton, dagegen fast unlöslich in kaltem und siedendem Petroläther. Es löst sich ziemlich gut in siedendem, weniger gut in kaltem Äther, Benzol und Alkohol, so daß es sich aus den drei letzten Lösungsmitteln gut umkristallisieren läßt.

Aus der ätherischen und Benzollösung läßt es sich mit Petroläther gut wieder ausfällen.

Analysenergebnisse:

I.

189,2 mg Substanz ergaben 155,3 mg H_2O
189,2 mg Substanz ergaben 515,1 mg CO_2

II.

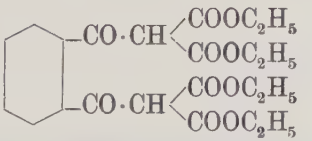
160,7 mg Substanz ergaben 136,1 mg H_2O
160,7 mg Substanz ergaben 438,7 mg CO_2

Berechnet: H = 9,27%, C = 74,23%

Gefunden:

I	9,19%	74,27%
II	9,48%	74,48%

Darstellung von o-Phthal-Dimalonester.



100 g trockner Molonester wurde in einem 750 cm³-Rundkolben in 500 cm³ trocknem Äther gelöst; in diese Lösung

wurden 14 g Natriumdraht eingepreßt und ein Rückflußkühler aufgesetzt. Der Äther begann lebhaft zu sieden, und unter Lösung des Natriums entstand ein dicker Brei von Natriummalonester. Das Reaktionsgemisch wurde die Nacht über stehen gelassen und erstarrte zu einer halbfesten Masse.

Der Natriummalonester wurde dann in viel Äther suspendiert und allmählich unter stetem Schütteln zu einer Lösung von 55 g Phthalylchlorid in 200 cm^3 Äther gegeben. Der Natriummalonester geht so nach anfänglicher Gelbfärbung in Lösung.

Nach einigem Stehen wurde noch einige Stunden am Wasserbad erwärmt. Darauf wurden zur Lösung des gebildeten Chlornatriums 500 cm^3 Wasser zugegeben und die ätherische Lösung von der wäßrigen getrennt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat eingedampft, wobei ein gelbliches Öl zurückblieb.

Aus diesem Öl schieden sich zunächst etwa 20 g derber Kristalle ab, die entfernt und als Phthal-mono-Malonester erkannt wurden (F.P. 74°). Nach einigen Tagen kristallisierten dann feine Nädelchen aus, die aus Äther umkristallisiert wurden, der Phthaldimalonester.

Schmelzpunkt: 48°
Ausbeute: 12 g

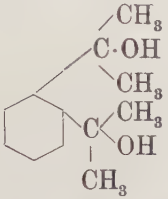
Verseifung des o-Phthaldimalonesters.

Es wurde versucht, in analoger Weise wie eben durch Verseifung des Terephthaldimalonester das p-Acetyl-Acetophenon gewonnen wurde, so jetzt durch Verseifung des o-Phthaldimalonesters das Diketon der ortho-Reihe zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 6 g des o-Phthaldimalonesters mit 150 cm^3 20%iger Schwefelsäure und 10 cm^3 Alkohol 24 Stunden auf freier Flamme am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Dann wurde die Lösung, die sich getrübt hatte, ausgeäthert, die ätherische Lösung abgeschieden, getrocknet und eingedampft. Es blieb ein harziges braunes Öl zurück neben etwas Phthalsäure.

Der Versuch wurde noch einmal mit derselben Menge des Esters wiederholt. Das Ergebnis war wieder ein harziges braunes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Darstellung von o-Tetra-Methyl-Xylylen-Glykol.



Der für die Grignard-Synthese benutzte o-Phthaldimethylester wurde gewonnen, indem Phthalsäureanhydrid in einem Gemisch von Methylalkohol und Schwefelsäure gelöst und die Lösung am Rückflußkühler gekocht wurde. Der gewonnene Ester wurde sorgfältig fraktioniert.

Siedepunkt: 280°

1. Dann wurden 28,5 g = 6 Mol trockenes Magnesiumband in 300 cm³ trockenen Äther gegeben und in der oben beschriebenen Weise zu Magnesiumbrommethyl gelöst durch Einleiten von trockenem, gasförmigem Brommethyl.

40 g Phthaldimethylester = 1 Mol wurden in 300 cm³ trockenem Äther gelöst und langsam unter Umschütteln ohne Kühlung zur ätherischen Lösung des Magnesiumbrommethyls zugetropft. Der beim Zutropfen sich zunächst bildende weiße Niederschlag verschwand sofort beim Umschütteln. Die Lösung geriet beim Zusetzen allmählich ins Sieden. Als aller Ester zugegeben war, wurde noch 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Die Zersetzung geschah mit einer konzentrierten, eisversetzten Lösung von Ammonacetat. Nach Ablassen der wäßrigen Schicht wurde die Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und darauf der Äther abdestilliert. Es bieb ein gelbbraunes Öl zurück, das auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen war. Es erstarrte in flüssiger Luft zu einem Glase, nahm nachher dann wieder ölig-sirupöse Konsistenz an. Nach einigem Stehen an der Luft nahm der Körper eine lackartige Beschaffenheit an. Die ausgeführten Analysen ließen keinen deutlichen Schluß auf die Konstitution des Körpers zu.

2. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden neben viel dickflüssigem Öl 4 g eines weißen kristallinen Körpers gewonnen. Bei dem Versuch, ihn aus heißem Ligroin um-

zukristallisieren, fiel er nach Abkühlen nicht wieder aus. Es blieb nach Verdampfen des Ligroins ein schmutzigbraunes, dickes Öl zurück, das nicht wieder kristallisierte.

3. Der dritte Versuch wurde unter geänderten Bedingungen ausgeführt.

19,2 g Magnesium (8 Mol) in 300 cm^3 trockenem Äther wurden wie oben durch Einleiten von getrocknetem, gasförmigem Brommethyl zu Magnesiumbrommethyl gelöst. Darauf wurde der Äther abdestilliert und 300 cm^3 Benzol zugegeben, das vorher durch Abdestillieren des Vorlaufes und Stehen über Natrium getrocknet worden war.

Dazu ließ ich eine Lösung von 15 g Phthaldimethylester (1 Mol) in trockenem Benzol langsam ohne Kühlung zutropfen. Als etwa die Hälfte des Esters zugegeben war, fiel ein fein kristalliner Niederschlag aus. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Umsetzungsgemisch eine Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf 12 Stunden am Wasserbad zum Sieden des Benzols erhitzt. Dann ließ ich das Gemisch zur Vervollständigung der Umsetzung noch 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und zersetzte es in der angegebenen Weise mit konzentrierter Ammonacetatlösung und Eiswasser.

Die Benzollösung wurde wieder mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Benzol adbestilliert. Hierbei blieben Kristalle zurück, die mit einem roten, harzigen Öl verunreinigt waren. Sie wurden mehrmals aus Benzol umkristallisiert, bis sie nur noch schwach rosa gefärbt waren. Sie zeigten so den

Schmelzpunkt: 164°

Nach erneutem zweimaligen Umkristallisieren aus siedendem Äther waren die Kristalle rein weiß und zeigten so den

Schmelzpunkt: 166°

Aus einem Teil der Substanz wurde durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunsten des Lösungsmittels etwa 1 g kurzer, derber Kristallprismen von etwa Erbsengröße gewonnen.

Gesamtausbeute: 10 g

Das o-Tetramethyl-Xylylen-Glykol zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Glykol der para-Reihe. Es ist leicht löslich in kaltem und heißem Aceton, fast unlöslich in kaltem und heißem Petroläther. Es löst sich gut in siedendem Äther, Alkohol und Benzol, weniger in kaltem, so daß es sich aus diesen drei Lösungen gut umkristallisieren läßt.

Wie das Glykol der p-Reihe läßt es sich aus seiner Äther- und Benzollösung mit Petroläther ausfällen.

Analysenergebnisse:

I.

189,5 mg Substanz ergaben 161,0 mg H_2O
189,5 mg Substanz ergaben 515,4 mg CO_2

II.

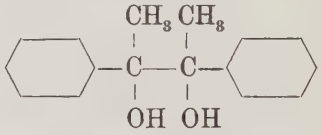
203,7 mg Substanz ergaben 170,9 mg H_2O
203,7 mg Substanz ergaben 555,8 mg CO_2

	I	II
Gefunden:	H = 9,51%	H = 9,39%
	C = 74,20%	C = 74,44%
Berechnet:	H = 9,27%	C = 74,23%

Untersuchungen über die isomeren Acetophenon-Pinakone.

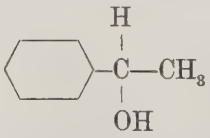
A. Theoretischer Teil.

Das Acetophenon-Pinakon



taucht in der Literatur zum erstenmal auf in einer Arbeit von Emmerling und Engler aus dem Jahre 1873 [1]. In dieser Arbeit berichten die Verfasser, daß die von ihnen in einer früheren Arbeit [2]) erhaltene Verbindung, die von ihnen für „Äthylbenzolalkohol" gehalten wurde, in Wirklichkeit das Acetophenon-Pinakon sei und bringen als Belege die Analysen.

Emmerling und Engler behandelten eine wäßrig-alkoholische Lösung von Acetophenon mit Natriumamalgam und erhielten so neben „Äthylbenzolalkohol"



eine kleine Menge Acetophenon-Pinakon. Die Verfasser geben weiterhin an, daß das Pinakon aus verschiedenen

[1]) Emmerling u. Engler, B. 6, 1005, 1873.
[2]) Emmerling u. Engler, B. 4, 147, 1871.

Lösungsmitteln in verschiedenen Kristallformen ausfällt, nämlich in langen, spießförmigen Nadeln und in kurzen Prismen, die das Aussehen von Würfeln haben können.

Eine Wiederholung der Versuche von Emmerling und Engler nahm Buchka vor[3]). Er beschreibt das Acetophenon-Pinakon als in farblosen Kristallen kristallisierend, die bei 120° schmelzen.

Thörner und Zinke[4]) wiederholten ebenfalls diese Versuche, indem sie eine Lösung von Acetophenon in verdünntem Alkohol mit Natriumamalgam reduzierten. Die Ausbeuten waren nach ihrer Angabe schlecht. Außer Acetophenon-Pinakon erhielten sie den von Emmerling und Engler beobachteten „Äthylbenzolalkohol" und harzige Produkte. Durch Behandlung des Pinakons mit Acetylchlorid bekamen sie eine „ölige, chlorhaltige" Verbindung.

Einen anderen Weg zur Darstellung des Acetophenon-Pinakons gibt Kaufmann[5]) in der Zeitschrift für Elektrochemie an. Er reduzierte verschiedenes Material auf elektrolytischem Wege mit einer Bleikathode und einer Anode aus Platinblech. Als er auf diese Weise eine Lösung von Acetophenon in alkoholischer Natronlauge reduzierte, erhielt er Acetophenon-Pinakon, über dessen Menge er keine Angaben macht.

Auf dem Wege der elektrolytischen Reduktion erhielten auch Elbs und Brand[6]) das Acetophenon-Pinakon. Sie reduzierten 20 g Acetophenon-Pinakon in 325 cm³ Alkohol, die mit einer Lösung von 4 g Natriumacetat in 75 cm³ Wasser versetzt war. Beim Aufarbeiten erhielten sie ein Öl, aus dem das Acetophenon-Pinakon in kurzen derben Prismen auskristallisierte (F.P. 120°). Aus Alkohol kristallisierte das Pinakon nach ihren Angaben in langen Spießen. Aus 20 g Acetophenon bekamen sie 7—8 g Pinakon.

Auf noch anderm Wege erhielten Giacomo Ciamician und P. Silber[7]) das Pinakon. Sie lösten 15 g Acetophenon in 100 cm³ absolutem Alkohol und setzten die Lösung während des Winters 26 Tage der Sonne aus. Nach der Belichtung war äußerlich keine Reaktion wahrzunehmen, aber

---

[3]) Buchka, B. 10, 1714, 1877.
[4]) Thörner u. Zinke, B. 13, 644, 1880.
[5]) Kaufmann, Z.El.Ch. 1898, 461.
[6]) Elbs und Brand, Z.El.Ch. 1902, 783.
[7]) Giacomo Ciamician u. P. Silber, B. 33, 2911, 1900.

aus der Lösung erhielten sie außer Acetophenon 1,7 g des Pinakons. Nach ihrer Beschreibung kristallisiert das Pinakon in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 122°.

Dieselben Verfasser setzten später [8]) 3 Röhren mit je 25 g Acetophenon in 125 cm³ absolutem Alkohol während des ganzen Sommers der Sonne aus. Nach dieser Zeit war der Geruch nach Acetophenon vollständig verschwunden. In der Lösung befand sich außer einem Teil Acetaldehyd ein öliger Rückstand, aus dem nach einem Monat verschiedene Kristallarten kristallisierten, und zwar Pinakon vom Schmelzpunkt 122° und Kristalle, die bei 86—87° schmolzen und die gleiche Zusammensetzung hatten. Die Verfasser vermuteten in den letzteren ein Stereo-Isomeres des Pinakons.

Johlin [9]) stellte Acetophenon-Pinakon her nach der Grignard-Methode. Er gab 25 g Magnesiumspäne in Äther (500 cm³) und setzte 150 cm³ Jodmethyl zu. Zu der ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl fügte er dann 90 g gepulvertes Benzil, ließ das Gemisch 1 Stunde stehen und erhitzte es dann eine Zeit lang. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure extrahierte er mit Äther und erhielt nach dem Einengen der Lösung Acetophenon-Pinakon vom Schmelzpunkt 120°. Die Ausbeute gibt er mit 60% an.

Um größere Mengen Acetophenon-Pinakon zu bekommen, schlug ich den von Johlin gewählten Weg der Grignard-Umsetzung ein, der jedoch in verschiedener Hinsicht abgeändert wurde. Ich setzte Benzil in Lösung mit Magnesiumbrommethyl um und wandte dabei das Magnesiumbrommethyl im Überschuß (25%) an. Die bei den verschiedenen Umsetzungsversuchen erhaltenen Ausbeuten betrugen im Mittel aus 160 g Benzil 135 g Pinakon.

Bei meinen Versuchen bestätigten sich die Angaben von Ciamician und Silber, daß das Acetophenon-Pinakon mit zwei verschiedenen Schmelzpunkten auftritt. Ich erhielt Pinakon vom Schmelzpunkt 84° und solches vom Schmelzpunkt 118—120°.

Je nach den Versuchsbedingungen, unter denen die Umsetzung des Benzils mit der Grignard-Lösung vor sich ging, war das Mengenverhältnis zwischen dem bei 84° und dem bei 118—120° schmelzenden Pinakon verschieden.

---

[8]) Giacomo Ciamician u. P. Silber, Bd. 47, 1808, 1914.

[9]) Johlin, Journal of the American Chemical Society Bd. 391, 291, 1917.

Bei den in Xylollösung vorgenommenen Versuchen, bei denen die Versuchstemperatur 100—115° betrug, waren die Mengen des bei 84° und des bei 118—120° schmelzenden Pinakons ungefähr gleich. Aus 160 g Benzil wurden im Mittel 70 g des Pinakons vom Schmelzpunkt 118—120° und 65 g Pinakon vom Schmelzpunkt 85° erhalten.

Bei den in Benzollösung vorgenommenen Umsetzungen, deren Versuchstemperatur bei 50—65° lag, verschob sich dieses Mengenverhältnis zuungusten des bei 84° schmelzenden Pinakons. Hier enstanden im Durchschnitt aus 160 g Benzil 85 g des bei 118—120° schmelzenden Pinakons und 45 g Pinakon vom Schmelzpunkt 84°.

Sowohl das Pinakon vom Schmelzpunkt 118—120° als auch das bei 84° schmelzende wurden durch die im praktischen Teil aufgeführten Analysen identifiziert.

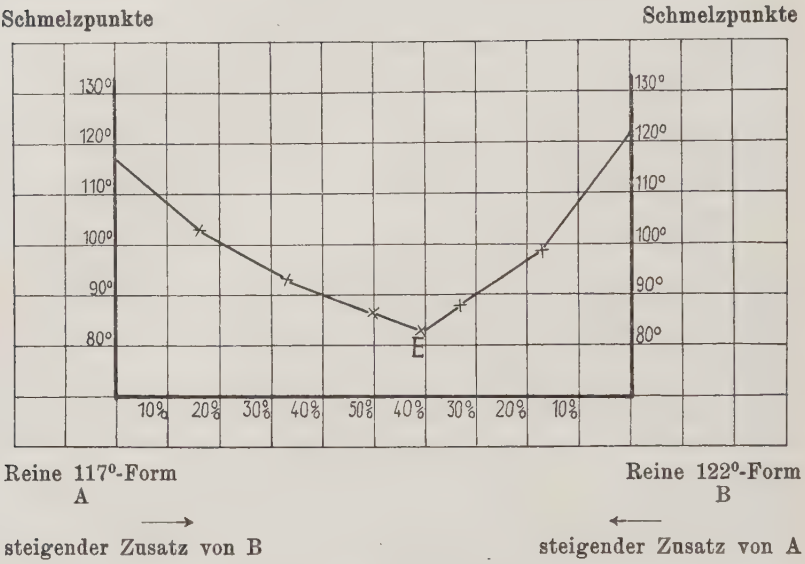
Es zeigte sich nun, daß das Acetophenon-Pinakon nicht nur in zwei, sondern scheinbar in drei verschiedenen Formen auftritt. Es schieden sich nämlich aus einer konzentrierten Lösung des bei 118—120° schmelzenden Pinakons in Benzol einmal zweierlei verschiedene Kristalle ab, nämlich Nadeln und flache, rhomboederähnliche Kristalle. Ihre Mischproben ergaben eine starke Depression, woraus ihre chemische Verschiedenheit hervorgeht. Während die nadelförmigen Kristalle bei 117—118° schmelzen, liegt der Schmelzpunkt der reinen rhomboederähnlichen Kristalle bei 122°.

Der Schmelzpunkt der Mischprobe, die aus ungefähr gleichen Teilen der beiden hochschmelzenden Pinakone bestand, lag bei 86—90°. Da der Schmelzpunkt des bei jeder Darstellung ebenfalls erhaltenen niedrigschmelzenden Pinakons bei 83—84° liegt, lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um ein Eutektikum zwischen den beiden hochschmelzenden Formen handle.

Um den Beweis dafür zu bringen, wurde die nachfolgende Schmelzpunktskurve aufgenommen.

Aus ihr geht klar hervor, daß es sich tatsächlich bei der niedrigschmelzenden Pinakonform um ein Eutektikum handelt. Zur Darstellung wurden die Schmelzpunkte der reinen, bei 117° schmelzenden Form bei steigendem Zusatz der anderen, bei 122° schmelzenden Form bestimmt. Ebenso wurden die Schmelzpunkte bestimmt, die die bei 122° schmelzende Form bei steigendem Zusatz der bei 117° schmelzenden Form ergab. — Die Kurve zeigt, daß das Eutektikum bei einer Zu-

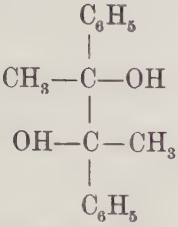
sammensetzung aus 59% der 117°-Form und 41% der 122°-Form vorliegt. Der Schmelzpunkt des Eutektikums liegt bei 82—83°.



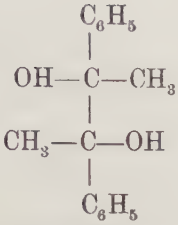
Um ganz sicher zu gehen, bestimmte ich den Schmelzpunkt einer Mischprobe, die aus 50% des Eutektikums und 50% der bei den früheren Darstellungen erhaltenen sogenannten 83°-Form des Pinakons bestand. Der Schmelzpunkt lag bei 82—83°; es fand also keine Depression statt. — Auch wurde mehrmals beobachtet, daß aus alkoholischen Lösungen des Eutektikums nach einigem Stehen die Komponenten auskristallisierten.

Im übrigen zeigte das Eutektikum fast die Eigenschaften einer Verbindung. Es hat einen besonderen, ziemlich scharfen Schmelzpunkt und zeigt auch besondere Löslichkeitsverhältnisse, wie aus dem praktischen Teil hervorgeht.

Es liegen also zwei Formen des Pinakons vor mit den Schmelzpunkten 117—118° und 122°. Aus der Formel des Acetophenon-Pinakons geht hervor, daß es, da zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, in vier verschiedenen Isomeren auftreten müßte:

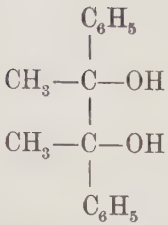


I. Rechts-Pinakon.



II. Links-Pinakon.

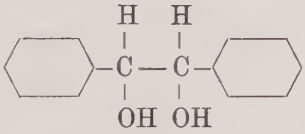
III. Racem-Form.



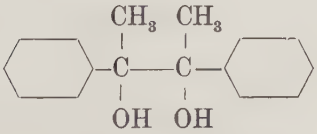
IV. Anti-[meso-] Pinakon.

Bei den beiden dargestellten Formen des Pinakons kann es sich nur um die Mesoform und das Racemat handeln.

Zur Bestimmung der Configuration der beiden Formen liegt als Beispiel das Hydrobenzoin vor, das dem Acetophenon-Pinakon nahe steht und weitgehende Analogie im Bau des Moleküls zeigt.



Hydrobenzoin

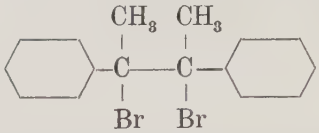


Acetophenon-Pinakon

Es schmilzt nun das Hydrobenzoin, die Meso- oder Antiform bei 134°, während das racemische Iso-Hydrobenzoin tiefer, nämlich bei 119° schmilzt. Es ist wohl anzunehmen, daß auch beim Acetophenon-Pinakon die bei 122° schmelzende Form die Mesoform ist, während die bei 117° schmelzende Form das Racemat darstellt.

Es wurde nun versucht, eine der beiden Formen des Pinakons in die optisch-aktiven Komponenten zu spalten. Die Versuche zur Umsetzung der Pinakondibromide mit Natriumbitartrat, die ergebnislos verliefen, wurden unternommen in

der Meinung, daß die von Stobbe und Posniak dargestellten Dibromide die Struktur



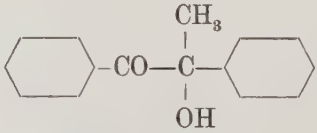
besäßen. Es hat sich aber herausgestellt, daß sie diese Struktur nicht besitzen, da bei der Entbromung mit Zinkstaub nicht Dimethyl-Stilben, sondern Diphenyl-butadien entsteht.

Auch die Versuche zur Veresterung der Pinakone mit dem optisch-aktiven Bromkamphersulfochlorid führten nicht zu der beabsichtigten Spaltung in die aktiven Komponenten.

Erwähnenswert ist auch, daß alle Versuche, die zwei Formen des Pinakons zu benzoylieren, resultatlos verliefen unter Rückgewinnung des angewandten Ausgangsmaterials.

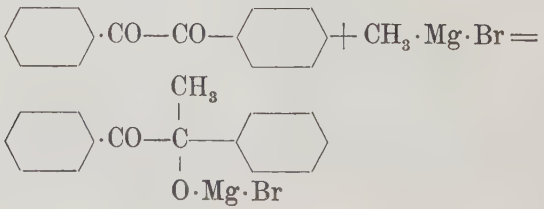
Das Methyl-Benzoin.

Bei einem Versuche zur Darstellung von Acetophenon-Pinakon, der bei tiefer Temperatur (von — 15 bis — 12°) vorgenommen wurde, und bei dem das Umsetzungsgemisch ohne vorherige Erwärmung zersetzt wurde, erhielt ich statt des Acetophenon-Pinakons ein Halbprodukt von der Zusammensetzung



Schmelzpunkt 66°

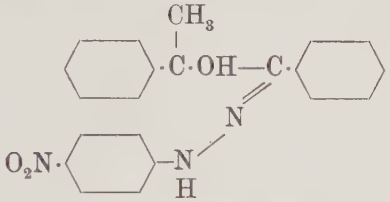
Es hatte sich bei der tiefen Temperatur trotz des Überschusses an Grignard-Lösung nur die eine Ketogruppe des Benzils mit Magnesiumbrommethyl umgesetzt.



Dieses Phenyl-Methyl-Benzoyl-Karbinol zeigt in seinen Eigenschaften bemerkenswerte Unterschiede gegenüber den beiden Pinakonen.

Es destilliert im Vakuum bei 155—160° unter 1 mm Druck. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 66°. Die Löslichkeit in Äther, Alkohol und Benzol ist gleich der der beiden Pinakone. Abweichend von diesen ist es jedoch gut löslich in heißem Petroläther und kristallisiert aus dieser Lösung in langen seidigen Nadeln.

Um das Ketol zu identifizieren, wurde es in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Para-Nitro-Phenylhydrazin versetzt. Bei Erwärmen bildete sich das Para-Nitro-Phenylhydrazon des Ketols.



Schmelzpunkt 196°

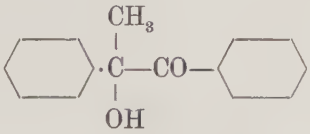
Para-Nitro-Phenylhydrazon des Phenyl-Methyl-Benzoyl-Carbinols.

Die Stickstoffbestimmung bestätigt die Zusammensetzung des Hydrazons.

Es ist ein gelbes leichtes Pulver, löslich in heißem Eisessig und viel heißem Methylalkohol.

Schmelzpunkt 196°
(unter Bräunung und Zersetzung).

Aus der Formel des Ketols



geht das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hervor.

Es wäre also das Auftreten einer racemischen und zweier aktiver Formen zu erwarten. Jedoch wurde von mir nur die

bei 66° schmelzende Racemform erhalten, da mir die Spaltung der Racemform nicht gelang.

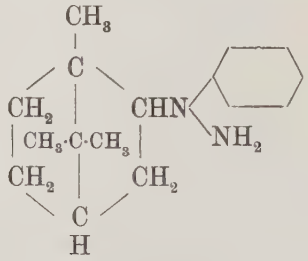
Darstellung von Bornyl-Phenyl-Hydrazin.

Bornyl-Phenyl-Hydrazin.

Es wurde versucht, ein zur Spaltung von optisch-aktiven Ketonen geeignetes optisch-aktives Hydrazin darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Phenyl-Hydrazin-Natrium mit der erforderlichen Menge Pinenbromid in benzolischer Lösung kondensiert. Nach Zersetzung des Reaktionsgemisches und Abdestillieren der Benzollösung wurde außer nicht umgesetztem Pinenbromid und Phenyl-Hydrazin eine kleine Menge des Bornyl-Phenyl-Hydrazins erhalten.

Schmelzpunkt 230° unter Zersetzung,
Ausbeute 2 g.

Das Bornyl-Phenyl-Hydrazin ist eine weiße Verbindung, die sich an der Luft leicht rotbraun färbt.



Bornyl-Phenyl-Hydrazin

Die Stickstoffbestimmung ergab Übereinstimmung mit der obigen Formel.

B. Praktischer Teil.

1. Darstellung von Acetophenon-Pinakon.

(Reaktionstemperatur 100—115°.)

46 g Magnesium in 900 cm³ trockenem Äther wurden in Magnesium-Brommethyl verwandelt durch Einleiten von Brommethylgas, das aus 600 g Methylalkohol, 450 g Bromkalium und 550 cm³ konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und durch Durchleiten durch 50%ige Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure, Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet wurde.

Dann wurden 1000 cm³ Xylol durch Abdestillieren des Vorlaufes von Wasser befreit und zwei Tage über Natriumdraht stehen gelassen. Darauf wurden 160 g Benzil darin gelöst und die Lösung noch einmal destilliert, bis das zunächst noch etwas trübe Destillat klar und die Lösung von den letzten Spuren Wasser frei war.

Das Zusammenbringen der überschüssigen (25% Überschuß) Magnesiumbrommethyllösung mit der Xylol-Benzillösung geschah auf folgende Weise:

Die Lösung des Benzils in Xylol wurde in einen drei Liter fassenden Rundkolben gegeben, der mit einer Kolonne und absteigendem Kühler versehen war und gleichzeitig ein nicht eintauchendes Einflußrohr trug. Außerdem war ein in die Lösung eintauchendes Thermometer zur Ablesung der Reaktionstemperatur angebracht. Dann wurde die Lösung auf 60° erwärmt.

In diese erwärmte Benzillösung wurde die in einem Rundkolben befindliche ätherische Lösung von Magnesiumbrommethyl mittels eines Gasometers durch getrocknete Luft langsam eingepreßt. Durch einen zwischengeschalteten Glashahn ließ sich die Schnelligkeit des Zufließens beliebig regulieren. — Bei Einfall jedes Tropfens in die auf 50° erwärmte

Benzillösung destillierte der Äther sofort durch Kolonne und Kühler in die vorgelegte Flasche. Die Benzillösung begann sich rot zu färben und die Temperatur im Reaktionskolben stieg bis auf 70—80°. Als etwa die Hälfte der Grignard-Lösung zugetropft war, färbte sich die rote Lösung dunkelbraun; gleichzeitig stieg durch die Reaktionswärme die Temperatur im Kolben bis 115°.

Nach Zugabe der ganzen Menge Magnesiumbrommethyl wurde dann das Umsetzungsgemisch zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden des Xylols erhitzt.

Die Zersetzung des Gemisches geschah mit Eis und Ammon-Acetat. Sie ging ohne große Heftigkeit von statten. Zur Lösung des bei der Zersetzung entstandenen Magnesiumhydroxydes wurde festes Ammonacetat zugegeben. Die überstehende gelbliche Xylollösung wurde abgetrennt, die wäßrige Lösung mit einem Gemisch von Benzol und Xylol ausgezogen und der Auszug zur ersten Lösung gegeben. Nach dem Filtrieren wurde der gesamte Auszug eingedampft auf ein Drittel seines Volumens, wodurch er gleichzeitig getrocknet wurde, da das Wasser mit dem Destillat übergeht.

Bei der Abkühlung der zurückbleibenden Lösung fielen gelbliche Kristalle aus. Der kristalline Niederschlag wurde nach Erkalten der Lösung abfiltriert. Beim Nachwaschen der Kristalle mit Petroläther wurden sie schneeweiß.

Das so gewonnene Acetophenon-Pinakon zeigte den

Schmelzpunkt 120°.
Ausbeute 70 g.

Aus der Mutterlauge schieden sich weitere Kristallmengen ab, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 79—80°. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol zeigten sie den

Schmelzpunkt 84°.
Ausbeute 65 g.

2. Darstellung von Acetophenon-Pinakon.

(Reaktionstemperatur 50—65°.)

Es wurden 160 g Benzil mit einer überschüssigen (24% Überschuß) Lösung von Magnesiumbrommethyl zur Reaktion gebracht. Die Apparatur und die Art und Weise des Zusammenbringens war dieselbe wie beim vorigen Versuch. Jedoch wurde jetzt die Grignard-Verbindung nach Abdestil-

lieren des überschüssigen Äthers in trockenem Benzol gelöst. Ebenso war das Benzil in sorgfältig getrocknetem Benzol gelöst.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während der Umsetzung ohne vorherige Erwärmung durch die Reaktionswärme auf 50—60—65°.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah wie beim vorigen Versuch. Es zeigte sich, daß man das hochschmelzende Pinakon aus der Benzollösung des Gemisches von hoch- und niedrigschmelzendem Pinakon, wie es bei der Umsetzung erhalten wurde, ziemlich vollständig mit Petroläther ausfällen kann. — Die stark eingeengte Lösung des Pinakongemisches wurde kalt zunächst mit wenig, dann mit mehr Petroläther versetzt. Zuerst schieden sich kleine Kristallmengen an den Glaswänden ab. Bei Stehenlassen über Nacht hatten sich spießförmige Kristalle in großer Menge abgeschieden. Sie zeigten nach dem Abfiltrieren und Trocknen den

Schmelzpunkt 118°.
Ausbeute 85 g.

Aus einem Rückstand fiel bei Zugeben von weiterem Petroläther ein niedrig schmelzendes Pinakon aus.

Schmelzpunkt 85°.
Ausbeute 40 g.

Analysen der beiden Pinakonformen.

Analysen der hochschmelzenden Form.

170,6 mg Substanz ergaben 114,2 mg H_2O
170,6 mg Substanz ergaben 495,5 mg CO_2
$C_{16}H_{18}O_2$ Berechnet: H = 7,44%, C = 79,34%
Gefunden: H = 7,49%, C = 79,23%

Analysen der niedrig schmelzenden Form.

124,6 mg Substanz ergaben 84,3 mg H_2O
124,6 mg Substanz ergaben 362,4 mg CO_2
$C_{16}H_{18}O_2$ Berechnet: H = 7,44%, C = 79,34%
Gefunden: H = 7,57%, C = 79,35%

Löslichkeitsverhältnisse der beiden bisher erhaltenen Pinakonformen.

Die beiden Formen des Pinakons lösen sich sehr gut in heißem Benzol, Alkohol, Äther, weniger gut in kaltem, und

können aus diesen Lösungsmitteln gut umkristallisiert werden. Beide Formen sind außerordentlich löslich in warmem und kaltem Methylalkohol. In Tetrachlorkohlenstoff sind sie in der Hitze gut, in der Kälte weniger gut löslich. — Die Löslichkeitsverhältnisse gegenüber Petroläther liegen so, daß das niedrigschmelzende Pinakon darin leichter löslich ist als das hochschmelzende, wenngleich beide darin sehr wenig löslich sind. Überhaupt zeigt sich, daß das niedriger schmelzende Pinakon in allen angeführten Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als das hochschmelzende und erst nach diesen auskristallisiert. Aus allen Lösungsmitteln, am besten aber aus Benzol, lassen sich die beiden Formen des Pinakons mit Petroläther gut ausfällen. Da die höher schmelzende Form infolge ihrer etwas geringeren Löslichkeit in Petroläther hierbei zuerst ausfällt, lassen sich die beiden Formen so durch vorsichtige fraktionierte Fällung vollständig voneinander trennen.

Auftreten einer zweiten hochschmelzenden Form des Pinakons.

40 g hochschmelzendes Pinakon wurden in wenig Benzol gelöst. Die Lösung hatte nach zweitägigem Stehen zwei verschiedene Kristallarten ausgeschieden, flache rhomboederähnliche und schmale Nadeln. Beide Kristallarten zeigten den

Schmelzpunkt 120°.

Es ließ sich nicht mehr feststellen, aus welchem der beiden Methylierungsversuche das hier angesetzte hochschmelzende Pinakon stammte.

Es wurden genaue Schmelzpunktsbestimmungen der beiden Kristallformen und ihrer Mischproben vorgenommen.

I. Nadeln:

1. 120°
2. 121°
3. 120°

} Schmelzpunkte

II. Flache, rhomboederähnliche Kristalle:

1. 120°
2. 120°
3. 120°

} Schmelzpunkte

III. Mischproben:

1. 86—95°	Schmelzpunkte (unter Sinterung)
2. 86—94°	
3. 86—95°	

Für die Mischproben wurden gleiche Teile der einen Kristallform mit gleichen Teilen der anderen in fein gepulvertem Zustand gut gemischt und zum Schmelzen gebracht.

Aus der starken Depression geht die chemische Verschiedenheit der beiden Kristallformen hervor.

Aus einer Lösung der rhomboederähnlichen Kristalle in Methylalkohol kristallisierten Rhomboeder von einer Länge bis zu 2 cm. Auch das Auftreten von Zwillingen und Drillingen wurde beobachtet.

Die Tatsache, daß die Mischproben der beiden hochschmelzenden Formen bei 86—94° schmolzen, also dem Schmelzpunkt des bei 84° schmelzenden Pinakons, das bei den Darstellungen neben den hochschmelzenden Formen erhalten wurde, sehr nahe kommt, legte die Vermutung nahe, daß es sich bei dem bei 83° schmelzenden Pinakon um ein Eutektikum zwischen den beiden hochschmelzenden Formen handle. Diese Vermutung bestätigte sich durch die Aufnahme der Schmelzpunktskurve, die im theoretischen Teil angeführt ist.

Auch wurde mehrmals beobachtet, daß aus einer alkoholischen Lösung des Eutektikums nach mehrtägigem Stehen Kristalle der beiden hochschmelzenden Formen sich abschieden.

3. Versuch zur Darstellung des Acetophenon-Pinakons.

Reaktionstemperatur — 15 bis — 12°.

50 g Benzil wurden in Äther gelöst; in diese Lösung wurde eine ätherische Lösung von Magnesiumbrommethyl (25% Überschuß) langsam eingetropft. Die Lösung des Benzils wurde mit einer Kältemischung auf — 15 bis — 12° gekühlt. Die zutropfende Grignard-Lösung war ebenfalls mit Eis vorgekühlt. Die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg während des Zutropfens nicht über — 12°. Abweichend von den beiden früheren Versuchen trat mit dem Einfall jedes Tropfens der Grignard-Lösung ein gelbweißer, feinkörniger Niederschlag auf, der auch beim Umschütteln nicht verschwand und gegen Ende des Zugebens zu einem dicken, gelb-

lichweißen Brei geworden war. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Umsetzungsgemisch noch fünf Stunden bei der Temperatur der Kältemischung stehen gelassen und dann sofort mit Eis und festem Ammonacetat versetzt.

Die ätherisch-benzolische Lösung des Reaktionsproduktes wurde von der wäßrigen Lösung abgetrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels kristallisierten aus der konzentrierten Benzollösung feine, gelbliche Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol noch nicht weiß waren.

Schmelzpunkt des Rohproduktes: 58—65°.
Ausbeute: 42 g.

Da das Rohprodukt durch Umkristallisieren nicht weiter zu reinigen war, versuchte ich einen Teil (3 g) im Hochvakuum zu destillieren. Es zeigte sich dabei, daß das gewonnene Produkt bei einer Badtemperatur von 60° und 1 mm Druck langsam sublimierte. So wurden durch Sublimation etwa 2 g reinweißer Kristallnadeln gewonnen; diese zeigten den

Schmelzpunkt 60—63°.

Da die Sublimation zu langsam von statten ging, wurden die restlichen 39 g des neugewonnenen Umsetzungsproduktes bei einer Badtemperatur von 100° im Hochvakuum destilliert. So wurden 29 g weißer nadelförmiger Kristalle erhalten. Im Kolben blieb als Rückstand ein gelbes harziges Öl.

Schmelzpunkt: 58—60°
Siedepunkt: 155—160° bei 1 mm Druck.

Nun wurden verschiedene Lösungsmittel angewandt, um das erhaltene Produkt durch Kristallisation vollständig zu reinigen. Dabei machte ich die Erfahrung, daß es aus einer heißen Lösung von Petroläther in langen, glänzenden Nadeln kristallisierte. Die so erhaltenen Kristalle zeigten den scharfen

Schmelzpunkt 66°.

Da dieses bei einer Reaktionstemperatur von —12° erhaltene Umsetzungsprodukt seiner Kristallform, seinem Schmelzpunkt und seinen anderen Eigenschaften nach mit keiner der beiden Pinakonformen identisch sein konnte, wurde vermutet, daß es das entsprechende Halbprodukt, der Ketoalkohol sei.

Es wurde nun versucht, das para-Nitro-Phenyl-Hydrazon dieses vermutlichen Ketoalkohols darzustellen.

1,5 g para-Nitro-Phenylhydrazin wurden in Eisessig gelöst und diese Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Darauf wurde eine alkoholische Lösung von 2 g des Ketols zugegeben und das Gemisch erwärmt. Beim Erkalten fiel ein gelbes Pulver aus, das dann abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde.

Das para-Nitro-Phenylhydrazon wurde aus viel Methylalkohol umkristallisiert. Es ist ein hellgelbes Pulver vom

Schmelzpunkt 196°
(unter Bräunung und Zersetzung).

Stickstoffbestimmung des para-Nitro-Phenyl-Hydrazons.

189,3 mg Substanz lieferten
bei 19° u. 758 mm
18,84 cm^3 N_2

Berechnet: N = 11,63%
Gefunden: N = 11,61%

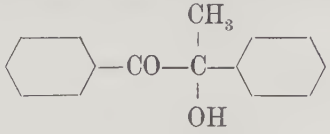
Analyse des Ketoalkohols.

198 mg Substanz ergaben 112,3 mg H_2O
198 mg Substanz ergaben 578,9 mg CO_2

$C_{15}H_{14}O_2$ Berechnet: H = 6,19%, C = 79,65%
Gefunden: H = 6,34%, C = 79,76%

Aus vorstehender Analyse geht hervor, daß das Hydrazon tatsächlich die erwartete Zusammensetzung hat, also das para-Nitro-Phenylhydrazon des neu gewonnenen Ketoalkohols ist.

Diesem bisher noch nicht bekannten Ketoalkohol ist demnach die Struktur eines Methyl-Benzoins zuzuschreiben.



Methyl-Benzoin:
Schmelzpunkt 66°
Siedepunkt 155—160° bei 1 mm Druck

Versuche zur Spaltung des Acetophenon-Pinakons in die optisch aktiven Komponenten.

Darstellung der Acetophenon-Pinakon-Dibromide[1]).

66 g des hochschmelzenden Pinakons wurden langsam in 250 g Acetylbromid eingetropft ohne jede Kühlung. Es erfolgte lebhafte Bromwasserstoffentwicklung und Lösung des Pinakons. Zu der Lösung wurden dann 74 cm^3 = 115 g Phosphortrichlorid gegeben. Dann wurden 42 cm^3 = 135 g Brom hinzugefügt, wobei sich in lebhafter Reaktion Bromwasserstoff entwickelte.

Nach einigem Stehen wurde das Gemisch unter stetem Umrühren auf Eis gegossen. Als alles Phosphortrichlorid zu Phosphoroxychlorid geworden war, wurde von dem halb festen, halb flüssigen Rohbromid abgegossen.

Das Rohbromid wurde mit Petroläther digeriert, wobei sich ein flüssiges Bromid löste. Das feste Bromid wurde dann abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Dann wurde es mit Alkohol eine Zeitlang ausgekocht, erkalten gelassen und abgesaugt. Nach dem Waschen mit Alkohol wurde es getrocknet.

Schmelzpunkt 146°.
Ausbeute 35 g.

Versuch zur Darstellung des Pinakon-Weinsäure-Di-Esters.

10 g des festen, gereinigten Bromides wurden mit heißem Eisessig gelöst und dann 18 g (doppelte theoretische Menge) von saurem—weinsaurem Natrium zugegeben. Das Gemisch färbte sich intensiv braun. Es wurde eine Zeitlang zum Sieden der Lösung erhitzt.

Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erhielt ich außer einem Teil des angewandten Bromides nur Natrium-Bitartrat und ein dunkelbraunes Harz zurück, das nicht kristallisierte.

Ein zweiter Versuch mit gleichen Mengen verlief ebenso.

Auch ein weiterer Versuch, das flüssige Bromid mit Natrium-Bitartrat umzusetzen, führte zu keinem positiven Resultat.

---

[1]) Abänderung der schon von Stobbe und Posnjak, Ann. 371, 1910 angegebenen Vorschrift.

Ebenso ließ sich die niedrigschmelzende Form des Pinakons auf diese Weise nicht verestern.

Versuche zur Darstellung der Ester des Acetophenon-Pinakons mit einem optisch aktiven Säurechlorid.

Darstellung von Bromkampfer[2]).

Aus 50 g trockenem Kampfer werden durch Eintropfen der theoretischen Menge Brom und Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser etwa 80 g Bromkampfer gewonnen.

Dieser wurde mit Wasser gewaschen und aus heißem Methylalkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt 74°.
Ausbeute 75 g.

Darstellung von Bromkampfer-Sulfosäure[3]).

50 g Bromkampfer wurden in Chloroform gelöst und mit 37 g Chlorsulfosäure auf dem Wasserbad 12 Stunden erhitzt. Dann wurde in Wsaser gegossen, das Chloroform abgetrennt und die wäßrige Lösung mit Kalk neutralisiert. Nach Abfiltrieren des Kalziumsulfates wurde die Lösung der Bromkampfer-Sulfosäure mit der berechneten Menge Ammonkarbonat versetzt und das ausgefallene Kalziumkarbonat abfiltriert. Aus der Lösung schieden sich beim Einengen die Kristalle des bromkampfersulfosauren Ammoniums ab, die abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen wurden. Sie wurden aus kochendem Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute 30 g.

Darstellung von Bromkampfer-Sulfosäure-Chlorid[4]).

Aus 30 g bromkampfersulfosaurem Ammonium wurden durch Erhitzen mit der berechneten Menge Phosphorpenta-

[2]) Kipping u. Pope, Transaktions of the Chemikal Society 1893, 576.
[3]) Kipping u. Pope, Transaktions of the Chemikal Society 1895, 536.
[4]) Kipping u. Pope, Transaktions of the Chemikal Society 1895, 357.

chlorid 25 g Bromkampfer-Sulfosäure-Chlorid gewonnen. Das Chlorid wurde aus Chloroform umkristallisiert und zeigte den

Schmelzpunkt 135°.
Ausbeute 26 g.

Versuch zur Veresterung der Pinakone mit Bromkampfersulfochlorid.

9 g Bromkampfersulfochlorid wurden in Chloroform gelöst und mit 3 g hochschmelzendem Pinakon (Nadelform) in Pyridinlösung zusammengebracht. Dann wurde das Gemisch 3 Tage sich selbst überlassen. Bei der Aufarbeitung wurde das Pinakon unverändert zurückerhalten. Außerdem hatte sich eine Verbindung vom Schmelzpunkt 236° gebildet, die wasserlöslich war. Auch löste sie sich in Natronlauge, wobei ein deutlicher Pyridingeruch auftrat. Es handelt sich demnach scheinbar um ein Additionsprodukt des Säurechlorides mit Pyridin.

Derselbe Versuch wurde vorgenommen mit der niedrigschmelzenden Form des Pinakons. Er führte ebenfalls zu der oben geschilderten Additionsverbindung.

2 g hochschmelzenden Pinakons (Nadelform) wurden mit 5 g Bromkampfersulfosäurechlorid im Glyzerinbad ohne Lösungsmittel auf 150° erhitzt. Dabei entwich Salzsäure, und die Masse färbte sich dunkelbraun. Das Ergebnis war ein dunkles Harz, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Darstellung von Bornyl-Phenyl-Hydrazin.
Phenylhydrazin-Natrium[5]).

7 g fein gepulvertes Natrium-Amid wurden zu 500 cm³ trockenem Benzol gegeben und dann 15 g frisch destilliertes Phenylhydrazin zugefügt. Die Reaktion trat schon in der Kälte beim Umschütteln ein. Es entstand Ammoniak, und in der Benzollösung bildeten sich die gelben Nädelchen des Phenylhydrazin-Natriums. Als die Umsetzung beendet und der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, wurde die Suspension des Phenylhydrazin-Natriums in Benzol sofort weiterverarbeitet, da die Kristalle gegen Luft sehr empfindlich sind und nicht isoliert werden können.

---

[5]) Titherley, Sodamide and some of its Substitution Derivàtives, J. of th. Ch. Soc. 71, 462.

Pinen-Bromid.

Aus dreiviertel Liter französischen Terpentins wurden durch Wasserdampfdestillation und Fraktionierung des Destillates 300 g reines Pinen vom Siedepunkt 158° gewonnen. Die Bestimmung der Drehung im Polarimeter ergab

$$[\alpha]_D^{20} - 35°.$$

34 g Pinen wurden durch Einleitung von trockenem Bromwasserstoff in der Kälte bis zur Sättigung in Pinen-Bromhydrat verwandelt, das nicht erstarrte, sondern dickflüssig blieb.

Ausbeute 57 g.

Darstellung von Bornyl-Phenylhydrazin.

Zu der Suspension von Phenylhydrazin-Natrium in trockenem Benzol wurde die theoretische Menge des zur Umsetzung erforderlichen Pinenbromids in Benzollösung gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei intensiv braun. Es wurde zwei Tage am Rückflußkühler zum Sieden des Benzols erhitzt, wobei die braune Farbe in Rot überging. Während des Erhitzens und nach Beendigung des Erhitzens roch das Umsetzungsgemisch stark nach Ammoniak.

Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß das Gemisch mit Wasser versetzt wurde; dann wurde eine beträchtliche Menge des Benzols abdestilliert. Aus dem Rückstand schied sich beim Abkühlen ein großer Teil des angewandten Pinenbromids ab.

Dieses wurde abgesaugt und das Filtrat einige Tage stehen gelassen, dabei schied sich ein bräunlichweißes Pulver ab, das durch Waschen mit wenig Petroläther von seinen Verunreinigungen, bestehend aus Pinenbromid und Phenylhydrazin, befreit wurde. So wurden 2 g der Substanz gewonnen als gelbweißes Pulver, das sich an der Luft bräunte.

Schmelzpunkt 230° unter Zersetzung.
Ausbeute 2 g.

Stickstoffbestimmung des Bornyl-Phenylhydrazins

aus 214,4 mg Substanz 31,55 cm^3 N_2 bei 20° u. 750 mm Druck.
Berechnet: N = 16,65%
Gefunden: 16,91%

Lebenslauf.

Ich wurde geboren als Sohn des Postsekretärs Franz Schürmann († 1915) zu Dülmen, Westf. Ich besuchte die Volksschule zu Münster, Westf., und das Gymnasium Paulinum ebenda, an dem ich am 17. Juni 1918 die Reifeprüfung ablegte. Darauf diente ich beim Feld-Art.-Regt. 22, im Rekr.-Depot 19 in Mörchingen bei Metz, beim Landw.-Feld-Art.-Rgt. 252 und wurde Weihnachten 1918 in die Heimat entlassen. Nachdem ich in Münster, Berlin, Tübingen zunächst Philologie, dann Chemie studiert hatte, legte ich in Münster meine beiden Verbandsexamina und am 14. November 1928 die mündliche Doktorprüfung ab.